

⑮ Int. Cl.⁵
H 01 M 4/86識別記号 庁内整理番号
T 7623-5H

⑬ 公開 平成3年(1991)10月1日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 固体電解質型燃料電池の電極

⑯ 特 願 平2-14984

⑰ 出 願 平2(1990)1月26日

⑱ 発 明 者 三 原 浩 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑲ 発 明 者 中 川 大 隆 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

⑳ 発 明 者 上 元 好 仁 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

㉑ 発 明 者 常 泉 浩 志 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内

㉒ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

固体電解質型燃料電池の電極

2. 特許請求の範囲

(1) 固体電解質、空気電極及び燃料電極とから成る固体電解質燃料電池において、該電池の燃料電極部入口側の気孔率を小に、出口側の気孔率を大に変化させたことを特徴とする固体電解質型燃料電池の電極。

(2) 前記電極表面が、金属またはセラミック粉末を添加して成ることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池の電極。

(3) 前記添加粉末が、Ni, NiO, Al₂O₃, ZrO₂, Si₃N₄, SiCのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載の固体電解質型燃料電池の電極。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、固体電解質型燃料電池の電極に関するものである。

[従来の技術]

近時、化学反応の自由エネルギー変化を直接に電気エネルギーに変換する装置として、燃料電池が注目され開発されている。

燃料電池は、通常の化学電池と親を一にするものであるが、異なるところは、電極の活物質を電池容器内に収めておらず、燃料電極には燃料を、また空気電極には燃料を酸化する物質例えば空気を連続的に供給して発電することであり、有力な直接発電システムの一つとして商用化が積極的に検討されている。

これら燃料電池の中で第3世代燃料電池として、安定化ジルコニアを電解質とする固体電解質型燃料電池が注目されている。

即ちジルコニア(ZrO₂)は1150℃付近で単斜晶形から正方晶形への結晶構造の転移があり、この際、約9%の容積変化が現れる。この容積変化を防ぐために、カルシウム、イットリウムなどの酸化物をジルコニアに固溶させることが行われ、このような固溶体を安定化ジルコニアと称してい

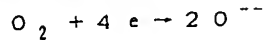
る。

第10図は、この様な燃料電池の原理の説明図である。

第10図に示すように、例えば安定化ジルコニアのような固体電解質1の一方の表面に空気電極2が、そして他方の表面に燃料電極3が設けられている。

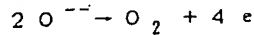
空気電極2に空気(O_2)を流し、燃料電極3に燃料ガス(H_2 , CO)を流すと、

空気電極2側において、



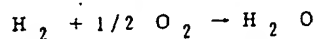
の反応が起こり、

燃料電極3側において、



の反応が生ずる。

上記反応により発生した電子(e^-)は、燃料電極3側から空気電極2に向けて移動し、空気電極2と、燃料電極3との間に電気が流れる。



の反応で、同時に発生した水は系外に排出される。

とが出来ると共に、電極における反応が、熔融炭酸塩電池よりも簡単なことである。

〔発明が解決しようとする課題〕

以上の如き従来の固体電解質型燃料電池においては、第7図に示すように、電池9面の片側の入口7から、燃料ガス及び酸化剤ガス(空気)を供給する場合、燃料ガスは、発電効率を高めるために、電池面9内にて反応して発電するために必要な量に対して少しだけ余分に流す程度であり、むやみに多くを流すことは出来ない。そうした場合には、ガス入口7側では燃料は豊富に有るが、出口8側には燃料がかなり減ることになる。

このときの電流密度の分布は、第8図に示すように入口7側に電流密度が高く、ガス入口7側からの距離が遠い出口8側が低く、極端な電流のアンバランスを生ずる。

このように、電流の不均一な分布になると、電池反応に伴って発生する熱も不均一になり、電池9面内の熱応力分布も不均一となり電池の強度面に対して悪影響を与え損傷させる可能性を与える。

燃料電池は、上述のように、固体電解質1、空気電極2及び燃料電極3によって構成された1つのセルを、複数段積み重ねることによって形成される。

第1図は、この様な複数段のセルからなる燃料電池の一例を示す概略断面の説明図である。

第1図に示すように、固体電解質1の一方の表面に、セラミックス多孔質焼結体からなる板状の空気電極2が設けられ、固体電解質1の他方の表面に、Ni多孔質焼結体からなる板状の燃料電極3が設けられている。

空気電極2及び燃料電極3の各々の外側には、溝付のセパレータ4が設けられ集電を兼ねる構造となっている。

空気電極2に空気または酸素を、そして燃料電極3に水素または燃料ガスを供給することにより、前記のように発生した電気は、セパレータ4によって集電され、各セルの電気を集電する。

これら安定化ジルコニアなどを用いた固体電解質型燃料電池の有利な点は、全固体構造をとるこ

また、こうした不均一な電流分布をもつ電池を多数積層して電池スタックを構成すると、電流は第9図に示すように、燃料電極3、固体電解質1及び空気電極2とからなる電池3層膜10に直角的な方向に流れるので、セパレータ4や電池膜10に局部的に大きな電流が流れ、強度上及び抵抗損失上好ましくない。

特に大面積の電池で、入口側と出口側の距離を大きくすると、電流分布の差が大きくなり熱分布、熱応力分布の不均一により電池の損傷が発生しやすい。

従来、このような固体電解質型燃料電池における電流の不均一化についての報文は有るが電流の均一化に対する具体的な報文はない。

本発明は、上記の固体電解質型燃料電池における問題点を解決する損傷の少ない長寿命の固体電解質型燃料電池の電極を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の固体電解質型燃料電池の電極は、固体

電解質、空気電極及び燃料電極とから成る固体電解質型燃料電池において、該電池の燃料電極部入口側の気孔率を小に、出口側の気孔率を大に変化させたことを特徴とするものであり、

前記電極表面が、金属またはセラミック粉末を添加して成り、

前記添加粉末が、 Ni 、 NiO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 SiC のうち少なくとも1種であることを特徴とする固体電解質型燃料電池の電極である。

[作用]

本発明の固体電解質型燃料電池によれば、後述する実施例の第4図及び第5図に示すように、電池の燃料電極の燃料ガス入口に近い部分の気孔率を連続的に又は断続的に下げることにより、燃料ガスが固体電解質に到達し難くなり、電気化学反応が抑制され、燃料が出口側に温存され電流分布の不均一が減少されるものである。

次に本発明の実施例について述べる。

[実施例]

セル運転中は1000℃に達するので、 Cr 16%、 Fe 7%を含むニッケル合金（インコネル 600）のような耐熱金属板からなる溝付きセパレータ4が設けられ集電も兼ねて行うことからなる固体電解質型燃料電池である。

かかる固体電解質型燃料電池において、空気電極2に空気または酸素を、そして燃料電極3に水素または燃料ガスを供給することにより発生した電気は、溝付きセパレータ4によって集電され、各セルの電気を集電する。

この電池において、第2図に示す固体電解質型燃料電池の電池9面の燃料電極部入口7側の気孔率を、第4図及び第5図に示すように、非連続又は連続的に燃料電極入口7側を小に、燃料電極出口8側を大に変化させた。

その結果、入口7から出口8間の位置毎の電流分布は第6図に示すように、均一化された。

従って、その為に応力の分布も均一化されるので、大型電池の実用化が可能となり、電流分布の不均一化によるセパレータ材や電極材の温度の均

第1図は、本発明の電極の適用例である板状段のセルからなる固体電解質型燃料電池の一実施例を示す概略断面の説明図、第2図はその電極電池面の説明図、第3図は、本発明の電極の適用例である他の実施例を示す固体電解質型燃料電池の概略断面の説明図である。

図において、1は固体電解質、2は空気電極、3は燃料電極、4は溝付きセパレータ、5は集電体、6はインターコネクター、7は燃料電極入口、8は燃料電極出口、9は電池である。

第1図に示すように、本発明を適用する固体電解質型燃料電池の一実施形態例は、カルシウム、イットリウムなどの酸化物をジルコニアに固溶させた安定化ジルコニアからなる固体電解質1の一方の表面に、ランタンとマンガンの複合酸化物（ LaMnO_3 ）のようなセラミックス多孔質焼結体からなる板状の空気電極2を設け、固体電解質1の他方の表面に、厚さ50～100 μm のNi多孔質焼結体からなる板状の燃料電極3を設け、さらに空気電極2及び燃料電極3の各々の外側には、

一化が図られ、局部的電流増加による抵抗ロスが小さく出来るものである。

なお、電池の燃料電極部入口の気孔率を変化させるに当たっては種々な方法が採用出来、その方法を限定するものではないが、例えば固体電解質型燃料電池の成膜に当って、膜上に溶射材を溶射条件を変更することにより、気孔率を変更することが好ましい。その際の溶射条件としては

(1)被溶射材の表面と溶射ノズルとの角度を変更する。

(2)溶射材の原料粉末の組成を変更する。

(3)電極材料の粉末を液体中に分散させたスラリーを電解質膜の表面に塗布し、次いで焼成するに当り、前記スラリー組成を変更する。

(4)あらかじめ気孔率が一定となるように作成した燃料電極部の表面に、 Ni 、 NiO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 SiC のうち少なくとも1種の金属またはセラミック粉末を添加する。

こと等の(1)～(4)の条件により溶射し、気孔率

を変更することが望ましい。

なお、本発明の電極は、第1図に示すような平板型固体電解質型燃料電池に限らず、第3図に示すような他の固体電解質型燃料電池の場合にも適用出来るものである。

第3図の固体電解質型燃料電池は、空気電極2に空気または酸素を、そして燃料電極3に水素または燃料ガスを供給することにより発生した電気は、第1図の添付きセパレータ4の代わりに、セパレータ4と同じ材質であるインコネル 600からなる集電体5によって集電され、且つ、集電体5の外側には、単電池を直列に結ぶ導電体として、電解質1の膨脹係数に近い、例えばマグネシウムをドーブした酸化ランタンクロム ($\text{LaCr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$) からなる平板状の耐熱金属板からなるインターコネクター6を設けてなる固体電解質型燃料電池であり、このインターコネクター6により、各セルの電気を集電する。

以上のような電池の他、多管型固体電解質型燃料電池にも本発明は適用出来るものである。

[発明の効果]

本発明の固体電解質型燃料電池の電極によれば、大面積の燃料電池においても電流分布ひいては熱応力の分布を均一化しやすいので、大型電池の実用化が可能となり、電流分布の不均一化によるセパレータ材や電極材の温度の均一化が図られ、寿命が長く、局部的電流増加による抵抗ロスが小さく出来る等の効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

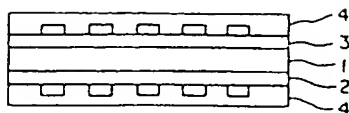
第1図は本発明の電極の適用例である板状段のセルからなる固体電解質型燃料電池の一実施例を示す概略断面の説明図、第2図はその電極電池面の説明図、第3図は、本発明の電極の適用例である他の実施例を示す固体電解質型燃料電池の概略断面の説明図、第4図及び第5図は電極の入口から出口の位置と気孔率との関係の説明図、第6図は入口から出口間の位置毎の電流分布の説明図、第7図～第9図は夫々本発明の説明図、第10図は燃料電池の原理の説明図である。

図において、1：固体電解質、2：空気電極、

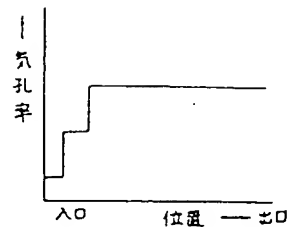
3：燃料電極、4：セパレータ、5：集電体、6：インターコネクター、7：燃料電極入口、8：燃料電極出口、9：電池、10：電池3層膜。

代理人 弁理士 佐々木宗治

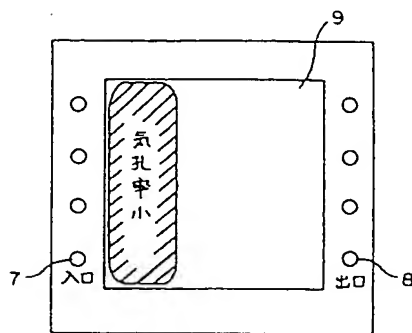
- 1: 固体電解質
- 2: 空気電極
- 3: 燃料電極
- 4: セパレータ
- 5: 集電体
- 6: インタコネクタ
- 7: 燃料電極入口
- 8: 燃料電極出口
- 9: 電池



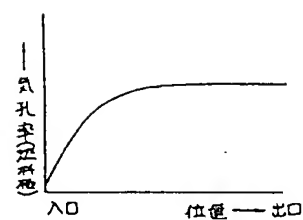
第 1 図



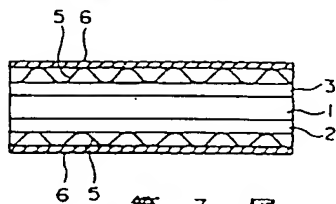
第 4 図



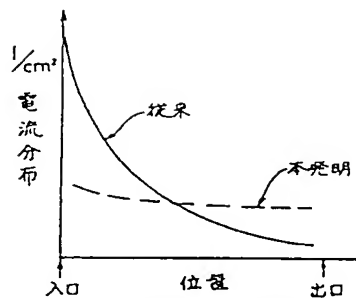
第 2 図



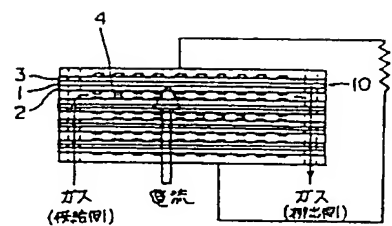
第 5 図



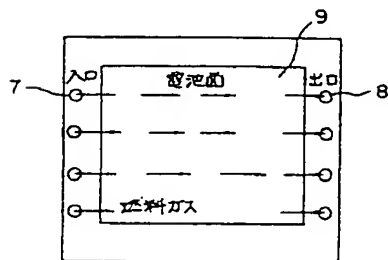
第 3 図



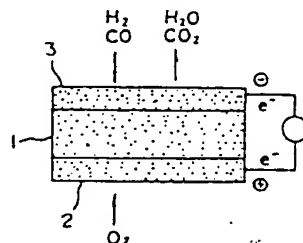
第 6 図



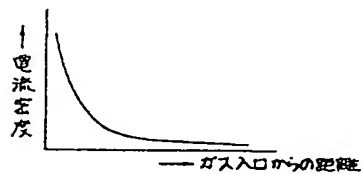
第 9 図



第 7 図



第 10 図



第 8 図

第1頁の続き

- ⑫発明者 門 脇 琢 哉 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内
- ⑬発明者 松 田 英 治 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内
- ⑭発明者 横 須 賀 剛 一 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社
内